

# 荔枝 (*Litchi chinensis* Sonn.) 采后果皮褐变 机理与保鲜技术研究进展

彭永宏

(华南师范大学生物技术研究所, 广州 510631)

## ADVANCES IN THE STUDIES ON POSTHARVEST PERICARP BROWNING AND PRESERVATION OF LITCHI (*LITCHI CHINENSIS* SONN.) FRUITS

Peng Yonghong

(Biotechnology Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510631)

分类号 Q946.83

荔枝是常绿果树, 起源于我国南部。荔枝果实的可食部分是假种皮, 由果皮包裹。由于花色素苷的存在, 大多荔枝品种的果实具有吸引人的浅至深红色, 采收时柔软富有韧性。然而, 若采后处理不当, 果皮迅速失水<sup>[1]</sup>, 进而变干, 受压易破裂, 汁液外渗, 霉病发生, 果皮变褐, 导致果实外观与商品价值大大下降。

当前, 世界荔枝业的发展取决于栽培与采后处理技术的突破<sup>[2]</sup>。八十年代以来, 荔枝采后生物学研究取得很大进展。本文旨在回顾荔枝果实采后生理特别是果皮褐变机理与保鲜技术的研究进展, 以期服务于该领域的深入研究。

### 1 花色素苷的生理作用

对花色素苷 (Anthocyanin) 生理作用的了解是有效控制荔枝果皮颜色的基础。荔枝鲜果皮中所含的色素都是水溶性的花色素苷, 属于统称为类黄酮的酚类化合物<sup>[2]</sup>。植物光合作用合成的产物大约有 2% 被转化成类黄酮或极其类似的化合物。不同于其它类黄酮, 花色素苷存在于液泡汁中, 强烈吸收可见光, 因而产生不同颜色。花色素苷有一个基本的三环结构, 即 2-苯基苯并吡喃环 (图 1), 带一个正电荷<sup>[3]</sup>, 可在不同位置被羟基化、甲基化、糖基化和酰基化, 并且可与氨基酸、有机酸、核苷酸、多糖、生物碱、多酚化合物等发生共成色作用 (Copigmentation)。花色素苷经水解释放糖苷配基 (Aglycone forms), 即花色素 (Anthocyanidin)。已知的大约 22 种花色素中, 在植物器官中广泛分布的主要有六种, 即花葵素、花菁素、花翠素、矮牵牛素、二甲花翠素、天竺葵色素<sup>[4]</sup>。花色素在含水的介质中不稳定, 其溶解度较水溶性的花色素苷低得多。由于其不稳定性, 花色素不似其糖苷 (花色素苷) 可

国家自然科学基金 (39400092) 与国家教委留学回国人员科研资助费支持项目

1997-03-25 收稿; 1997-09-15 修回

在植物体内积累。由于连接到分子上的羟基数目不同、羟基被甲基化的程度不同、连接到分子上的糖的数目与种类不同、以及连接到糖上的芳香酸的种类与取代位置不同,花色苷的种类比花色素多 15-20 倍<sup>[5]</sup>。许多天然花色苷在含水介质中类似 pH 指示剂,在低 pH 时呈红色,中间 pH 时呈蓝色,高 pH 时呈无色<sup>[5]</sup>。缺乏电子的花色素易发生反应,且通常产生结构变化而形成黑色素 (Melanin by-products) 副产品。这些黑色素副产品是荔枝果皮变褐的主要原因<sup>[6]</sup>。Jurd<sup>[4]</sup>观察到在 pH 2-5 的溶液里,花菁素发生环裂变产生  $\alpha$ -二酮,进一步降解产生酚醛和安息香酸。

研究发现,在抗坏血酸、糖和氨基酸的存在下,花色素的 2-苯基苯并吡喃环与空气接触发生裂解。花色苷降解的速率取决于 pH 与温度,在高温与高 pH 时降解加快。有氧存在对多酚氧化酶 (PPO, Polyphenol oxidase) 与过氧化物酶 (POD, peroxidase) 酶促反应的研究表明,花色苷会不可逆地降解成黑色素副产品<sup>[7]</sup>。

一般而言,花色苷在 C-3 和 C-5 位糖基化,此时色素即指花色苷。C-3 位的糖基团对天然花色苷的稳定最为重要,能抑制色素的迅速降解<sup>[4]</sup>。Lee 等<sup>[8]</sup>从荔枝果皮中分离出三种花色苷,即 3-芸香糖苷花菁素 (67%)、3-乙酰葡糖苷二甲花翠素 (14%) 和 3-葡糖苷花菁素 (9%)。另有研究者分离出花葵素聚合物。

花色苷与花色素可通过分子内或分子间的共成色作用稳定下来<sup>[5]</sup>。分子内复合 (Complexing) 由 C-2 或 C-4 位酰基、甲基或酚基的取代物以三明治模式叠加<sup>[9]</sup>,或者与金属配合物复合。研究证明,在 pH 4-6 时通常无色的花色苷脱水基团,能与铝、锡等金属形成非常稳定的有色复合物<sup>[10]</sup>。因此,荔枝果皮的花色苷可以通过分子内或分子间的复合以及 pH 的调节等方式固定。

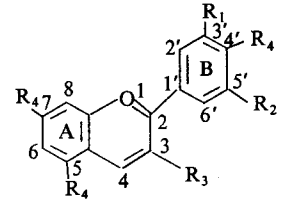


图 1 花色苷的三环结构 (引自 Mazza and Miniati<sup>[5]</sup>)

Fig. 1 The 3-ring structure of anthocyanins (after Mazza and Miniati<sup>[5]</sup>)

## 2 荔枝果皮褐变的机理

### 2.1 果皮的基本结构

荔枝果皮具有明显的叶性结构<sup>[11]</sup>,由外果皮、中果皮和内果皮等部分组成。外果皮仅有一层薄壁细胞,外壁薄,角质层也薄,防止水分散失的能力差。外果皮细胞的外壁向外突出,排列成峰谷两部分,突出部分占该细胞体积的 1/3,其表面有条状角质层或腊被。外果皮有与果皮内的管状结构及其周围的薄壁细胞所组成的通水组织相连的直通水孔,且有许多大小不同的皮孔。中果皮分化成栅状组织、海绵组织和维管束,栅状组织细胞含大量的花色苷。内果皮包括 3-4 层较小的薄壁细胞和一层内表皮。荔枝的果皮与果肉之间缺乏输导组织,因此果皮失水时不能得到充分的水分补给。

### 2.2 PPO、POD 等在果皮褐变中的作用

早在六十年代初期,李明启先生就指出了荔枝果皮中存在 PPO<sup>[12]</sup>。其后很多学者对 PPO 与荔枝褐变的关系进行了深入研究,并获得了几乎一致肯定的结果。其中,最有系统性与代表性

的是林植芳等进行的研究<sup>[13]</sup>。通过对荔枝果皮 PPO 的部分纯化与分析,已明确 PPO 催化氧化邻位二元酚和三元酚化合物<sup>[12,14]</sup>。随着采后果实的衰老与膜系统的破坏,质体中的 PPO 与液泡中的酚类底物区域化的解除所导致的酶促或非酶促氧化是果皮褐变的机理<sup>[14]</sup>。进一步的研究认为:POD 与苯丙氨酸解氨酶也参与酚类的代谢转化,且果实的衰老、褐变与膜脂过氧化作用(活性氧自由基、有机自由基等)造成的伤害密切相关<sup>[13]</sup>。膜脂过氧化作用一方面破坏了膜的完整性,另一方面其代谢产物类脂褐素是褐色素的一种组份。然而,Underhill 等<sup>[15]</sup>认为,PPO 似乎不太可能在荔枝果皮褐变过程中起重要作用,因为 PPO 活性在果实采收后降低,且 PPO 活性的增加只伴随着花色苷浓度的轻微下降。不过,Underhill 等<sup>[16]</sup>也确证了热处理诱导 PPO 活性,将荔枝果实浸泡在 60℃ 热水中 10 min,果皮 PPO 活性升高,与此同时果皮迅速变褐。

荔枝采后有无呼吸高峰尚是一个有争论的问题。很多研究认为荔枝果实采收后不存在呼吸高峰<sup>[17]</sup>。但也有报道指出果实采收后呼吸强度与乙烯释放呈上升趋势,并认为有呼吸高峰<sup>[18]</sup>。作者分析认为,产生分歧的原因一方面可能受制于传统的呼吸强度测定方法,即气流法在精确测定呼吸强度上的局限性,另一方面与呼吸高峰的定义亦有关系。曹宗巽等曾作如下论述:所谓呼吸高峰,就是当果实成熟到一定时期,其呼吸强度(CO<sub>2</sub>释放和氧的吸收)均突然增高,其增高甚至很显著<sup>[19]</sup>。在这一定义中,“呼吸强度突然增高”这一说法是非定量的。事实上,呼吸增高的程度要多大才能称为呼吸高峰有待明确,是统计学上的显著性差别?还是超出一定的百分率?值得商榷。笔者曾对宽皮柑桔采后的呼吸进行研究与比较分析亦发现有类似问题,与国外很多从事果蔬采后生理研究的同行进行的诸多讨论,亦未能得到肯定的答案。

### 2.3 果皮花色苷的生理变化

根据荔枝果皮褐变后花色苷的外渗现象<sup>[20]</sup>及褐变过程中花色苷的生理变化<sup>[2,15]</sup>,有些学者认为褐变的主要原因是花色苷颜色的改变。然而,林植芳等<sup>[3]</sup>通过对荔枝果皮颜色与花色苷、类黄酮及总酚含量动态变化的研究基本否定了上述观点,指出褐色的产生可能主要是酚类氧化成醌,并通过自身聚合或与其它含-NH<sub>2</sub>或-SH的化合物聚合浓缩而成的物质。这里,作者旨在通过对熏硫后果皮成色生理的研究,提出花色苷可能在果皮褐变过程中起主要作用的观点。

1964年,Jurd利用光谱分析,探讨了熏硫过程的色素生理,指出发生反应的部位是花色苷的2-苯基苯并吡喃阳离子<sup>[21]</sup>。Timberlake等进一步研究认为,熏硫脱色是一个由亚硫酸根阴离子亲核进攻2-苯基苯并吡喃阳离子的离子反应,可能形成2(或)4-磺酸苯并吡喃<sup>[9]</sup>。因此,熏硫后室温下荔枝果皮的颜色可能是2-苯基苯并吡喃阳离子与n-磺酸苯并吡喃形成的一种平衡,即与SO<sub>3</sub>基团从色素复合物上的解离相一致的一个过程<sup>[15]</sup>。事实上,经熏硫脱色的荔枝果实在相当长的时间后只恢复获得粉红色即是很好的证据。Zauberman等研究表明,在采收当天经pH 0.5溶液浸泡处理的果实比经过熏硫处理的果实更红,且单一低pH溶液浸泡处理对果皮质量无不良影响<sup>[22]</sup>。然而,相似条件下,Underhill等报道,单独HCl溶液浸泡处理的果实更红,但贮藏过程中会逐渐褪色<sup>[23]</sup>。这很可能是由于随着果实失水,细胞汁液的pH升高。基于此点,迄今很多研究都旨在使果皮失水降至最低,但都不是非常成功。研究表明:由于果面

的微小破裂(20–100  $\mu\text{m}$ )的存在,荔枝采后极易失水,且破裂程度随着采后时间的延续而增加<sup>[24]</sup>,这些果面裂口使中果皮的花色素苷更易进一步失水,并遭受真菌侵染,因而导致果皮变褐。真菌释放的酶可能导致色素降解<sup>[8,25]</sup>。因此控制真菌感染非常关键。

研究表明:当pH值从2升到5时,由于连续失去质子,花色苷的2-苯基苯并吡喃环结构发生变化。这样,产生的脱水基团不仅吸收值较低,而且不稳定<sup>[26]</sup>。随着质子的进一步丢失,脱水基团形成无色的色烯类。与花色苷降解形成的 $\alpha$ -二酮相比,花色苷色烯在室温下相当稳定,但也随时间缓慢降解。此外,经酸化后,花色苷色烯能迅速再生成花色苷阳离子,这样可以解释上述低pH值对荔枝果皮颜色效果的机理<sup>[22,23]</sup>。

#### 2.4 果皮褐变的可能机理

以上分别从酚类的酶促或非酶促氧化与花色苷生理变化的角度概述了荔枝果皮褐变的原因。然而,上述哪一个过程在荔枝褐变过程中起主导作用尚有争论。有研究者甚至提出果皮失水、病菌感染、膜系统破坏造成的离子外渗是荔枝果皮褐变的主要原因,但支持上述推论的报道不多。根据已有的荔枝采后生理的研究成果,作者认为,果皮失水、病菌感染应该是导致果实衰老,从而造成膜系统破坏的外因与初始原因,离子外渗则是膜系统受到破坏后的结果,褐变的物质基础应该主要来自上述两个方面。总体而言,目前大多数学者似乎倾向于支持林植芳等的观点,即PPO、POD、苯丙氨酸解氨酶以及膜脂过氧化作用是荔枝果皮褐变的主要原因,果皮失水导致的花色素苷生理与颜色的变化亦在褐变过程中发挥作用<sup>[15,20]</sup>,但其重要性不如前者。然而,以防止酚类氧化(酶促或非酶促)为理论依据的应用研究迄今为止尚未找到有效、重复性好、可用于果实采后商业处理的保鲜技术与方法。相反,从花色苷生理变化角度出发的应用研究却取得了良好的结果。因此,上述两个过程重要程度的评价尚须有进一步的研究支持。

### 3 荔枝采后保鲜技术研究的现状与趋势

其实荔枝采后保鲜技术的研究很大程度上是果皮护色技术的研究。在初步明确果皮褐变的机理后,世界各国都在广泛研究采后延长贮藏寿命、提高商品价值的技术措施,以期至少部分保持果皮的色泽。总体而言,控制果皮褐变主要有两大策略<sup>[27]</sup>:即控制采收初期果皮的迅速失水和抑制直接促进果皮失色的酚类物质的酶促或非酶促氧化。热处理(52℃热药处理或热水、热空气、热蒸汽、强力热风处理等)、化学药剂处理(包括防腐剂、脱氧剂、抗氧化剂、护色剂及某些高分子被膜材料)、贮藏环境条件的调控(温度、湿度及贮藏环境的气体成分)以及综合性技术在荔枝保鲜上的研究已广泛开展<sup>[1,2,25]</sup>,且摸索出一些初步有效的方法。但迄今尚没有一种技术能完好保持果皮颜色。

当前,熏硫(Sulphur fumigation)依然是世界上荔枝主产国家如马达加斯加、南非、毛里求斯、澳大利亚、以色列等广泛应用的果实采后商业处理技术<sup>[23,27,28]</sup>。熏硫的剂量为每1600 kg果实燃烧1 kg化学纯硫,处理后果皮脱色变白,22℃室温下3–5 d后果皮恢复至一致的粉红色。该颜色能永久保持,而未经熏硫处理的果实则变褐。熏硫后果皮变得更柔韧,操作时不易破裂。硫处理后,经稀HCl溶液浸泡的果实在22℃下24 h后也会恢复某些红色<sup>[22,23,28]</sup>。

然而,由于熏硫处理产生残留、后味,不能有效控制采后真菌特别是青霉菌的侵染,以及导致果实大量失水失重等问题,因此硫处理以外的其它技术引起了广泛的关注。事实上,法国已经降低了进口荔枝果肉残留硫的可接受水平(从20下降到 $10\text{ mg kg}^{-1}$ )。在了解荔枝鲜果的颜色及采后熏硫处理操作后,欧洲部分国家的消费者甚至考虑只接受未经熏硫处理的果皮变褐的果实。无疑,随着人们环境与健康意识的提高,不久的将来熏硫技术的应用将受到严格限制,甚至被淘汰。

当前,马达加斯加、南非、毛里求斯等荔枝出口国的主要市场是欧洲,果实从采收到销售的周期约为28 d,商业操作的程序是:果实采后8 h内完成熏硫处理,之后采用低密度聚乙烯材料包装与冷藏技术( $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。果实经2周的船运抵达欧洲后,面市销售时间为7 d左右。无疑,国家与地区间气候的差异为上述南半球国家荔枝的出口提供了得天独厚的条件,因为果实抵达目的地后是当地的冬季<sup>[27]</sup>。

荔枝果皮护色较少研究的一个领域是对花色素苷与花色素的固定<sup>[2,4]</sup>。业已证明,花色素苷与花色素可以通过分子内或分子间的共成色作用稳定下来<sup>[5]</sup>。就分子间的复合而言,作为共色素的分子包括类黄酮、多酚、生物碱、氨基酸、有机酸及花色素苷本身<sup>[29]</sup>。分子间复合的强度取决于花色素苷的类型、共色素的浓度,以及介质的pH与温度。分子内的复合主要受pH值的影响<sup>[29]</sup>。

当前,热处理技术已成为世界范围内果实保鲜领域的研究热点。热处理一直被用于控制果实采后的真菌病害与虫害<sup>[30-32]</sup>。热处理方式主要包括热水、热蒸汽、干热空气、远红外辐射和微波辐射等,实际应用中主要采用热水和热蒸汽<sup>[30]</sup>。在美国、以色列、南非等国家,热处理技术已被广泛应用于芒果、柑桔及一些蔬菜采后病虫害的控制。荔枝热处理的研究国内外已有不少报道<sup>[1,2]</sup>,过去的研究主要集中于热药处理与冰冻保存的前处理(抑制酶活)<sup>[1]</sup>,当前的重点是作为酸浸复色的前处理(溶解细胞与液胞膜),同时钝化导致酚类氧化的相关酶的活性<sup>[2,32]</sup>。无疑,基于荔枝果实生理的特殊性,低温似乎是成功保鲜的必要条件。事实上,国外荔枝采后操作均采用冷链系统。在类似广东高温高湿气候条件下的荔枝保鲜尚存在很多的障碍,深入研究与解决问题还需一定时间,且应用研究成果亦存在相当的局限性。欧洲人对果皮褐变的荔枝果实的接受程度及其在全球范围内的积极影响或许会从根本上解决果皮的颜色保持问题。然而,就当前的现状而言,荔枝果实的商品价值很大程度上主要由果皮的颜色决定,以物理或生物手段进行的果皮护色研究仍有广阔的前景。

## 参考文献

- 1 广东荔枝贮藏协作组. 防止速冻荔枝果皮褐变的研究. 植物学报, 1975, 17(4):303-308
- 2 Kaiser C. Litchi pericarp colour retention. J S Afr Hort Sci, 1994, 4(2):6-12
- 3 Gross J. Pigments in fruits. Academic Press, London, 1987
- 4 Jurd L. Some advances in the chemistry of anthocyanin-type plant pigments. In: Chichester C O ed. The Chemistry of Plant Pigments. Academic Press, New York, 1972, 123-139
- 5 Mazza G, Miniati E. Anthocyanins in fruits, vegetables and grains. CRC Press, Boca Raton, 1993
- 6 Underhill S J R. Technology for the manipulation of lychee skin colour. In: Campbell T P, Sing N C eds. Proc Second National Lychee Symposium Cairns, 1989, 87-88

- 7 Joubert A J, Van Lelyveld L J. An investigation of preharvest browning of litchi peel. *Phytophylactica*, 1975, 7:9-14
- 8 Lee H S, Wicker L. Anthocyanin pigments in the skin of lychee fruit. *J Food Sci*, 1991, 56:466-469, 483
- 9 Timberlake C F, Bridle P. Flavylum salts, anthocyanidins and anthocyanins. I. Reactions with sulphur dioxide. *J Sci Food and Agric*, 1968, 18:479-485
- 10 Jurd L, Asen S. The formation of metal and "co-pigment" complexes of cyanidin 3-glucoside. *Phytochemistry*, 1966, 5:1263-1271
- 11 潘洵操, 谢宝贵. 荔枝果皮的扫描电镜观察. *园艺学报*, 1996, 23(3):227-230
- 12 李明启, 严君灵. 荔枝果皮多酚氧化酶的研究. *植物学报*, 1963, 11(4):329-337
- 13 林植芳, 李双顺, 张东林等. 采后荔枝果实中氧化和过氧化作用的变化. *植物学报*, 1988, 30(4):382-387
- 14 谭兴杰, 李月标. 荔枝 (*Litchi chinensis*) 果皮多酚氧化酶的部分纯化及性质. *植物生理学报*, 1984, 10(4):339-346
- 15 Underhill S J R, Critchley C, Simons D H. Postharvest pericarp browning of lychee fruit. *Acta Hort*, 1992, 321:718-725
- 16 Underhill S J R, Critchley C. Lychee pericarp browning caused by heat injury. *HortScience*, 1993, 28:721-722
- 17 李平, 陈贻竹, 王以柔等. 低温对荔枝果实采收后呼吸作用的影响. *植物生理学通讯*, 1986, 4:23-26
- 18 严挺. 荔枝果实采收后的呼吸趋势研究初报. *植物生理学通讯*, 1985, (3):16-17
- 19 曹宗巽, 吴相钰. *植物生理学*. 北京: 高等教育出版社, 1985, 73
- 20 李堂察, 蔡书芬, 俞永标. 湿度和数种不同处理对荔枝贮藏寿命的影响. *中国园艺(台湾省)*, 1983, 29(1):46-52
- 21 Jurd L. Reactions involved in sulfite bleaching of anthocyanins. *J Food Sci*, 1964, 29:16-19
- 22 Zauberman G, Ronen R, Akerman M et al. Low pH treatment protects litchi fruit colour. *Acta Hort*, 1990, 269:309-314
- 23 Underhill S J R, Bagshaw J, Prasad A et al. The control of lychee postharvest skin browning using sulphur dioxide and low pH. *Acta Hort*, 1992, 321:732-741
- 24 Underhill S J R, Simons D H. Lychee pericarp desiccation and the importance of postharvest micro-cracking. *Scientia Hort*, 1993, 54:287-294
- 25 Nip W K. Handling and preservation of lychee with emphasis on colour retention. *Trop Sci*, 1988, 28:5-11
- 26 Jurd L. Anthocyanins and relative compounds. I. Structural transformations of flavylum salts in acidic solutions. *J Organic Chem*, 1963, 28:987-991
- 27 彭永宏. 荔枝采后商业处理技术. *中国农学通报*, 1996, 12(6):42-43
- 28 Zauberman G, Ronen R, Akerman M et al. Postharvest retention of red colour of litchi fruit pericarp. *Scientia Hort*, 1991, 47(1):89-97
- 29 Asen S, Stewart R N, Norris K H. Copigmentation of anthocyanins in plant tissues and its effects on colour. *Phytochemistry*, 1972, 11:1139-1144
- 30 Couey H M. Heat treatment for control of postharvest diseases and insect pests of fruits. *HortScience*, 1989, 24(2):198-202
- 31 彭永宏. 芒果 (*Mangifera indica* Linn.) 热处理保鲜技术研究. *华南师范大学学报*, 1997, 3:75-80
- 32 彭永宏. 荔枝热处理护色技术. *华南师范大学学报*, 待刊
- 33 林植芳, 李双顺, 张东林等. 采后荔枝果皮色素及有关酶活性的变化. *植物学报*, 1988, 30(1):40-45